

10-
86-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-211333

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl.⁴H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号

庁内整理番号
B 9444-4K
9444-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-646

(22) 出願日 平成6年(1994)1月10日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 春藤 泰之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

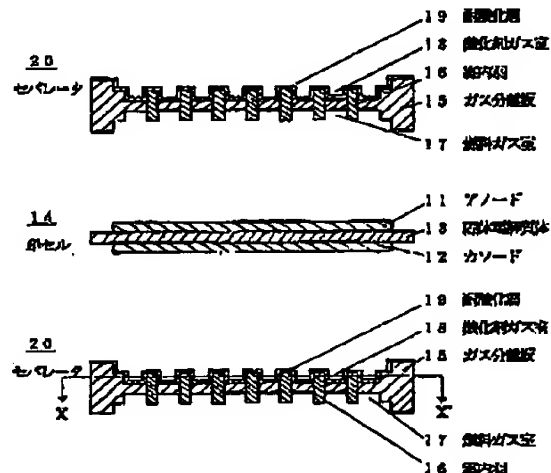
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】従来の平板型の固体電解質型燃料電池では、セパレータとの熱膨張の差により固体電解質体に割れが生じて電池の性能が低下した。この問題を解決して、発電性能と熱的信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得る。

【構成】平板状の固体電解質体13の一方の面にアノード11を、他の面にカソード12を配した単セル14と、これに反応ガスを供給するセパレータ20とを交互に積層して構成する固体電解質型燃料電池において、セパレータ20を、低熱膨張耐熱金属、例えばFe-5Al合金からなるガス分離板15と、これを貫通して組み込まれた導電性耐熱金属、例えばNi-35Cr-15W合金からなる案内羽16とから構成する。さらに、セパレータ20のカソード12と相対する面に、例えばランタンマンガナイトを溶射して耐酸化層19を形成する。



(2)

特開平7-211333

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板状の固体電解質体の一方の主面にアノードを、他の面にカソードを配してなる単セルと、これに反応ガスを供給するセパレータとを、交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セパレータは、第1の金属である低熱膨張耐熱金属で形成されたガス分離板と、第2の金属である導電性耐熱金属で形成され上記ガス分離板を貫通する案内羽とからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載の固体電解質型燃料電池において、単セル及びセパレータは、方形の平板状に形成され、かつセパレータは、反応ガスが一方の端面より相対する端面へ流れる流路を有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 請求項1記載の固体電解質型燃料電池において、単セルは、環状の平板状に形成され、かつセパレータは、略円形状に形成されるとともに、反応ガスが中央部より外周部へ流れる流路を有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の固体電解質型燃料電池において、第1の金属である低熱膨張耐熱金属は、 $0 \sim 1000$ [°C]における平均の熱膨張係数が $11 \sim 13 \times 10^{-6}$ [K⁻¹]であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 請求項1、2または3記載の固体電解質型燃料電池において、第1の金属である低熱膨張耐熱金属は、Fe-Cr-Al合金、Fe-Cr合金またはFe-A1合金であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の固体電解質型燃料電池において、第2の金属である導電性耐熱金属は、 $0 \sim 1000$ [°C]における平均の熱膨張係数が $13 \sim 16 \times 10^{-6}$ [K⁻¹]であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 請求項1、2、3、4または5記載の固体電解質型燃料電池において、第2の金属である導電性耐熱金属は、Ni-Cr-W合金かFe-Ni-Cr合金であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6または7記載の固体電解質型燃料電池において、セパレータは、カソード側の表面に耐酸化層が設けられていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項9】 請求項8記載の固体電解質型燃料電池において、耐酸化層は、 LaMnO_3 、 LaCrO_3 、または LaCoO_3 であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、平板型の固体電解質型燃料電池、特にその構造および材料に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 固体電解質型燃料電池は、電解質にジルコニア等の酸化物固体電解質を用いて 1000 [°C]近辺の高温で作動させる方式の燃料電池で、高効率、高出力の発電が期待され、かつ、燃料の改質が不要であること、電解質のメンテナンスも不要であること、さらにはガスタービンやスチームタービンとの複合発電も期待されること等の長をもち、近年、その実用化に向けての研究開発が国内外を問わず積極的に推進されている。

【0003】 しかしながら、固体電解質型燃料電池はセラミックスが主要構成材料であるために熱的に破損しやすく、また、高温において燃料ガスと酸化剤ガスを適切にシールするのが容易でないため実現が困難であった。これらの難点を解決する方法として、ウエスティングハウス社によって円筒型の固体電解質型燃料電池が開発され運転試験に成功しているが、この円筒型では電池の単位体積当たりの発電密度が低く、これを如何にして上げるかが基本的な課題となっている。これに対して、平板状に形成した単セルの両面にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスを供給して発電させる平板型の固体電解質型燃料電池は、電池の単位体積当たりの発電密度を高くする上で、有利な方式である。

【0004】 平板型の固体電解質型燃料電池としては、例えば、図5に分解斜視図を示した構造のものが知られている。この例では、アノード1とカソード2と固体電解質体3とからなる単セル4と、導電性耐熱金属のFe-Ni-Cr合金からなる基板5とセラミックス層6とからなるセパレータ7とを、交互に積層して平板型の固体電解質型燃料電池を構成している。セパレータ7のアノード1と接する面に設けられた溝8には燃料ガスが流され、カソード2と接する面に設けられた溝9には酸化剤ガスが流される。

【0005】 また、図6は、従来の環状平板の単セルを用いた固体電解質型燃料電池（特開平5-19116）の縦断面図である。図7は図6のX-X'断面での横断面図である。なお、図6は図7のY-Y'断面に対応している。本構成では、多孔質基体24の上にアノード21、固体電解質体23およびカソード22を形成してなる単セルと、導電性耐熱金属のFe-Ni-Cr合金からなるセパレータ41とを、電気絶縁板36を組み合わせて、交互に積層することにより固体電解質型燃料電池を構成している。セパレータ41には、図7に見られるように、同心円状に配置されたガス流路構成用の案内羽42が加工成形されている。燃料ガスおよび酸化剤ガスは、それぞれ燃料ガス導入孔32および酸化剤ガス導入孔31から供給され、ガス孔38および37を通して燃料ガス室27および酸化剤ガス室28へと送られ、単セルに達して電池反応を起こしたのち、ガス排出口29より排出される。

【0006】 これらの構成においては、いずれも、セパ

(3)

特開平7-211333

3

レータの基板に導電性耐熱金属を用いることにより、内部での抵抗損失が少なく、かつ高温で十分な機械強度をもった構成となり、さらに、高温酸化雰囲気となるカソード側にセラミックス層を形成することにより耐酸化性にも優れた構成を得ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような固体電解質型燃料電池においても、セパレータを構成する導電性耐熱金属のFe-Ni-Cr合金等の熱膨張係数は、セラミックスからなる固体電解質体の熱膨張係数 $10 \sim 11 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ に比較して大きく、固体電解質型燃料電池を運転温度の約1000 [°C]にまで昇温する過程での熱膨張の差、および運転中の電池内部の温度分布による熱膨張の差によって、熱応力が発生し、固体電解質体に割れが生じて、燃料電池の発電性能が低下してしまうという問題があった。

【0008】これに対して、低熱膨張耐熱金属であるFe-Cr合金等をセパレータの材料として使用することも検討されたが、熱膨張係数の低いこれらの耐熱合金は、いずれも固体電解質型燃料電池の運転温度である1000 [°C]近辺における導電性に乏しく、電池の内部抵抗が高くなってしまうのでセパレータ用の材料としては適用できなかった。

【0009】この発明の目的は、これらの難点を解消し、1000 [°C]近辺の高温域においても導電性、耐熱性に優れ、かつ、熱膨張差による熱応力を低減して固体電解質体の損傷を防止し、発電性能と熱的信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明の固体電解質型燃料電池においては、

(1) 平板状の固体電解質体の両主面にアノードとカソードを配した単セルと、セパレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セパレータを、例えば、Fe-Cr-Al合金、Fe-Cr合金、あるいはFe-Al合金などの低熱膨張耐熱金属で形成したガス分離板と、例えば、Ni-Cr-W合金やFe-Ni-Cr合金などの導電性耐熱金属で形成し、当該ガス分離板を貫通して組み込まれた案内羽とから構成するものとする。

【0011】(2) さらに、上記のように構成したセパレータのカソード側の表面に、例えば、ランタンマンガンナイトLaMnO₃などの耐酸化層を設けるものとする。

【0012】

【作用】平板状の固体電解質型燃料電池を上記(1)のように構成すれば、セパレータを単セルとの積層方向においては、導電性耐熱金属の案内羽によって単セルが連結されるので、ガス分離板が導電性に乏しい低熱膨張耐熱金属で形成されていても、電池の内部抵抗は低く抑えられ、効率の低下が回避される。また、セパレータを単セ

4

ルとの積層方向に直交する平面についてみると、ガス分離板に部分的に案内羽が介在した構成であるため、平面方向の熱膨張はガス分離板の熱膨張にほぼ一致する。低熱膨張耐熱金属で形成されたガス分離板の $0 \sim 1000 [^{\circ}C]$ での平均の熱膨張係数は $11 \sim 13 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ で、固体電解質体の熱膨張係数 $10 \sim 11 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ とほぼ同等であるので、セパレータと固体電解質体との熱膨張の差による熱応力は微少に抑えられ、固体電解質体の損傷が回避される。以上により発電性能と熱的信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得ることができる。

【0013】また、さらに上記(2)のように構成すれば、供給される酸化剤ガスによって高温酸化雰囲気さらされる酸化剤ガス室においても、ガス分離板や案内羽の母材は、耐酸化層によって覆われているので、金属の酸化の進行が防止され、長期にわたり発電性能の安定した固体電解質型燃料電池を得ることができる。

【0014】

【実施例】つぎに、この発明の実施例を図面にもとづいて説明する。図1は、この発明の固体電解質型燃料電池の第1の実施例の分解縦断面図、また、図2は図1の固体電解質型燃料電池のX-X'断面での横断面図である。なお、図1は図2のY-Y'断面に対応している。

【0015】図1に示したように、アノード11と固体電解質体13とカソード12からなる単セル14と、セパレータ20とが交互に積層されて平板型の固体電解質型燃料電池が構成される。セパレータ20のガス分離板15と案内羽16およびアノード11で形成される燃料ガス室17に燃料ガスが、また、同じくガス分離板15と案内羽16およびカソード12で形成される酸化剤ガス室18に酸化剤ガスが、それぞれ側面部より供給され、電極反応を起こし、発電する。

【0016】本構成における単セル14は、例えば以下の手順により作成される。

(1) 厚さ0.5 [mm]のイットリア安定化ジルコニアの緻密な焼結板を所定の寸法、形状に切断して固体電解質体13とする。

(2) その一方の主面に、ニッケルジルコニアサーメットをスラリー塗布し、焼成して、厚さ50 [μm]の多孔質のアノード11を形成する。

【0017】(3) さらに、他方の主面にストロンチウム添加ランタンマンガンナイトLa(Sr)MnO₃をスラリー塗布し、焼成して、厚さ80 [μm]の多孔質のカソード12を形成する。また、例えば厚さ7 [mm]のセパレータ20は、以下の手順により作成される。

【0018】(1) 低熱膨張耐熱金属であるFe-5Al合金からなるガス分離板15に、図2に示したように配置した案内羽16を挿入し組み込むための貫通孔と、単セル14との嵌め合い部を加工する。

(2) 導電性耐熱金属であるNi-35Cr-15W合金

(4)

特開平7-211333

5

からなる案内羽16を前記貫通孔に挿入し、溶接して気密とする。

【0019】(3) カソード12に対する表面にランタンマンガンナイトLaMnO₃を溶射して耐酸化層を形成する。上記の単セル14とセパレータ20とを交互に積層して構成した平板型の固体電解質型燃料電池では、導電性に富んだ導電性耐熱金属からなる案内羽16を介して積層された単セル14が電気的に連結されるので、電池内部での損失が微少となり、また、セパレータ20と単セル14との平面方向の熱膨張係数がほぼ同一であるので、熱膨張の差による熱応力が無視できる。さらにまた、セパレータ20の高温酸化雰囲気となる表面には耐酸化層が設けられているので、長期にわたり耐酸化性に優れる。等々の長所があり、長期にわたり発電性能、熱的信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得ることができ

【0020】図3、および図4は、この発明の固体電解質型燃料電池の第2の実施例の縦断面図、および横断面図である。図4は図3のX-X'断面に対応し、図3は図4のY-Y'断面に対応している。この実施例では、固体電解質型燃料電池の外形が円形であること。単セルが多孔質基体24をベースにして形成されていること。燃料ガスおよび酸化剤ガスが固体電解質型燃料電池の中心軸付近から供給され外周部より取り出される構成であること。等々の点で第1の実施例と異なっているが、セパレータが、低熱膨張耐熱金属を用いたガス分離板25と導電性耐熱金属を用いた案内羽26とからなる基本構成をもとに形成されていることは上記の第1の実施例と同一である。

【0021】この構成においては、単セルは、以下の手順により形成される。

(1) ニッケルジルコニアサーメットを用いて、厚さ2〔mm〕の円板状の多孔質基体24を形成する。

(2) その平坦な主面にニッケルジルコニアサーメットをプラズマ溶射して厚さ50〔μm〕の多孔質のアノード21を形成する。

【0022】(3) さらに、アノード21の上にイットリア安定化ジルコニアをプラズマ溶射して厚さ100〔μm〕の緻密な固体電解質体23を形成する。

(4) さらにまた、固体電解質体23の上にストロンチウム添加マンガンナイトLa(Sr)MnO₃をプラズマ溶射して、厚さ50〔μm〕の多孔質のカソード22を形成する。

【0023】(5) 最後に、中央部を加工して除去し環状に成形する。一方、セパレータは、以下の手順により形成される。

(1) 低熱膨張耐熱金属であるFe-5Al合金からなるガス分離板25の単セルに相対する部分に所定の貫通孔を設ける。

(2) 導電性耐熱金属であるNi-35Cr-15W合金

6

からなる案内羽26を、図4に示したように組み込み、溶接して気密にする。

【0024】(3) カソード22に相対する側の表面に、第1の実施例と同様に、ランタンマンガンナイトLaMnO₃を溶射して、図示しない耐酸化層を被覆する。なお、ガス分離板25の中央部分には、酸化剤ガス導入孔31と、これと酸化剤ガス室28とを連結するガス孔38、ならびに燃料ガス導入孔32と、これと燃料ガス室27とを連結するガス孔37が設けられている。また中央部分の両端面の、酸化剤ガス導入孔31と燃料ガス導入孔32の周囲には、ガスシール33を挿入するための環状の溝が形成されている。

【0025】この構成においては、単セルとセパレータとを、セパレータ間の電気的短絡を遮断するための電気絶縁板36を組み込んで、交互に積層することにより固体電解質型燃料電池が形成される。酸化剤ガス導入孔31と燃料ガス導入孔32の積層面でのガスの漏洩は、それぞれガスシール33で阻止され、単セルの両面の酸化剤ガス室28と燃料ガス室27との間は、単セルの内周側に組み込まれたガスシール34で気密に保持される。また、単セルの多孔質基体24とアノード21の外周側および内周側の側面にはガラスからなるガス不透層35が形成されており、供給された燃料ガスがこの側面より漏洩するのを防止している。

【0026】酸化剤ガスである酸素ガスは、酸化剤ガス導入孔31から供給され、ガス孔38を通過して酸化剤ガス室28に導かれ、単セルに達して電池反応を起こす。一方、燃料ガスである水素ガスは、燃料ガス導入孔32から供給され、ガス孔37を通過して燃料ガス室27に導かれ、単セルに達して電池反応を起こす。酸化剤ガス室28には、図4の横断面図に示したように、同心円状に形成され、各4個の半径方向へのガス流通部を順次角度45度ずつずらせて配置した案内羽26により、ガス流路が形成されている。中心部より供給された酸素ガスはガス流路中を周辺部へと流れ、ガス排出口29より排出される。案内羽26は、ガス分離板25を貫通して組み込まれており、燃料ガス室27にも酸化剤ガス室28と同様のガス流路が形成されている。水素ガスも中心部より周辺部へと流れ、外周のガス排出口より排出される。排出された酸素ガスと水素ガスとは混合燃焼され、生じた燃焼熱は、固体電解質型燃料電池を所定の高温度に保持するための熱源として、さらに、固体電解質型燃料電池に供給する酸化剤ガス、燃料ガスの予備加熱用の熱源として使用される。

【0027】このように構成された固体電解質型燃料電池は、第1の実施例のセパレータと同様の基本構成のセパレータを採用しているため、電池内部での損失が低く、熱膨張の差による熱応力が無視できる程度に小さく、かつ長期にわたり耐酸化性に優れる構成となっており、長期にわたり発電性能、熱的信頼性に優れた固体電

(5)

特開平7-211333

7

解質型燃料電池を得ることができる。

【0028】なお、この第2の実施例においては等分に配置した半径方向へのガス流通部の個数を4個としているが、4個に限定されるものではなく、案内板26も電池特性が最大となるようにガスの流れの等分配を考慮した設計をなし得る。また、固体電解質型燃料電池の外形を円形としているが、角形、楕円形、多角形のものでもよい。また、単セルの構造は、この実施例に示す構造に限定されるものではなく、第1の実施例に示したような、イットリウム安定化ジルコニアの緻密な焼結板からなる固体電解質体の両面にアノードとカソードを形成した単セルを使用することも可能である。

【0029】また、第1の実施例における単セル構造は、図示した構造に限定されるものではなく、第2の実施例に示したような多孔質基体にアノード、固体電解質体、カソードを順次形成した単セル構造を用いてもよい。

【0030】

【発明の効果】この発明では、上記のように、

(1) 固体電解質体の両主面にアノードとカソードとを配した単セルと、これに反応ガスを供給するセパレータとを交互に積層して構成する固体電解質型燃料電池において、セパレータを、低熱膨張耐熱金属からなるガス分離板と、導電性耐熱金属からなり、酸化剤ガスおよび燃料ガスの流路を形成する案内羽とで構成し、かつ、この案内羽が上記のガス分離板を貫通して単セル間を電気的に接続することとしたため、固体電解質型燃料電池の内部の抵抗損失が抑制され、かつ、積層方向に直交する平面での単セルとセパレータの熱膨張をほぼ同一とすることができ、熱膨張差による熱応力に起因する熱的破損がなくなる。これにより、電池性能と熱的信頼性に優れた固体電解質型燃料電池が得られる。

【0031】(2) さらに、セパレータのカソードと相対する部分の表面に耐酸化層を形成したので、酸化剤ガスによる高温酸化雰囲気中にさらされてもセパレータの酸化

8

が防止され、長期間の運転に際しても安定して作動する固体電解質型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による固体電解質型燃料電池の第1の実施例の分解縦断面図

【図2】この発明による固体電解質型燃料電池の第1の実施例の要部の横断面図

【図3】この発明による固体電解質型燃料電池の第2の実施例の縦断面図

10 【図4】この発明による固体電解質型燃料電池の第2の実施例の要部の横断面図

【図5】この種の固体電解質型燃料電池の従来例(1)を示す分解斜視図

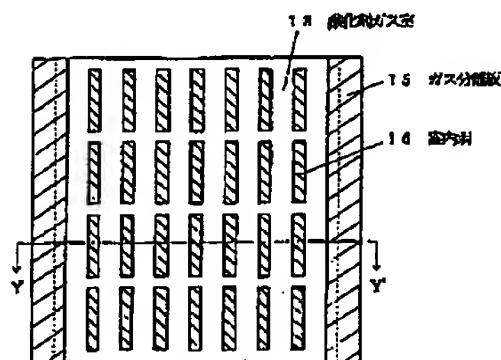
【図6】この種の固体電解質型燃料電池の従来例(2)の縦断面図

【図7】この種の固体電解質型燃料電池の従来例(2)の要部の横断面図

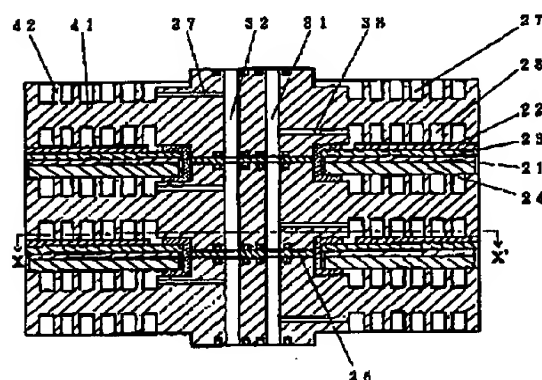
【符号の説明】

- | | |
|-------|----------|
| 11、21 | アノード |
| 12、22 | カソード |
| 13、23 | 固体電解質体 |
| 14 | 単セル |
| 15、25 | ガス分離板 |
| 16、26 | 案内羽 |
| 17、27 | 燃料ガス室 |
| 18、28 | 酸化剤ガス室 |
| 19 | 耐酸化層 |
| 20 | セパレータ |
| 24 | 多孔質基体 |
| 30 31 | 酸化剤ガス導入孔 |
| 32 | 燃料ガス導入孔 |
| 33、34 | ガスシール |
| 35 | ガス不透過層 |
| 36 | 電気絶縁板 |
| 37、38 | ガス孔 |

【図2】



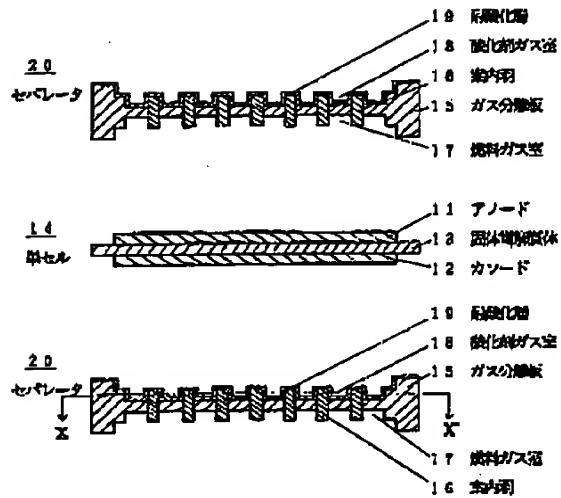
【図6】



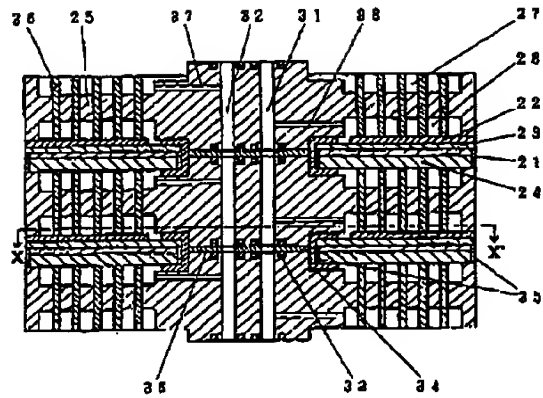
(6)

特開平 7-211333

【図1】

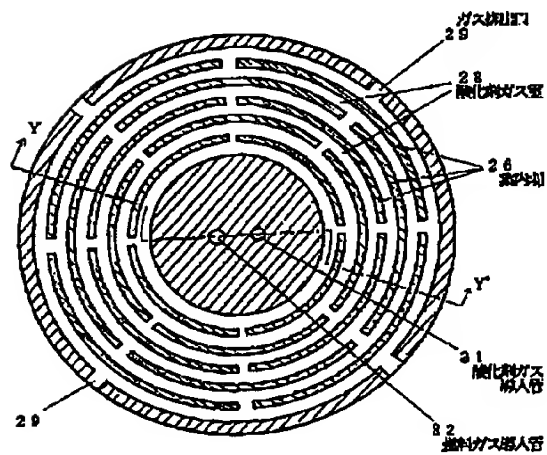


【図3】

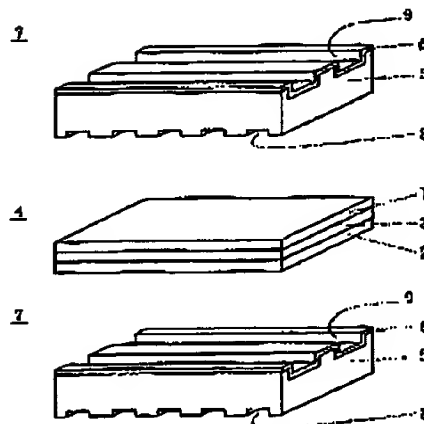


- | | |
|-------------|---------------|
| 21...アノード | 31...酸化剤ガス導入孔 |
| 22...カソード | 32...燃料ガス導入孔 |
| 23...固体電解質体 | 33...ガスシール |
| 24...多孔質基体 | 34...ガスシール |
| 25...ガス分離板 | 35...ガス不透過層 |
| 26...密封系 | 30...密封絶縁板 |
| 27...燃料ガス室 | 27...ガス孔 |
| 28...酸化剤ガス室 | 38...ガス孔 |

【図4】



【図5】



(7)

特許平 7-211333

【図7】

